

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 77 06112

(54) Procédé et appareil de réaction chimique dans une décharge lumineuse.

(51) Classification internationale (Int. Cl.²). B 01 J 1/14; H 01 J 37/32.

(22) Date de dépôt 2 mars 1977, à 15 h 25 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Demandes de brevets déposées aux Etats-Unis d'Amérique le 3 mars 1976, n. 663.271 et le 24 janvier 1977, n. 761.879 aux noms de James F. Battey, Richard L. Bersin, Richard F. Reichelderfer et Joseph M. Welty.*

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 39 du 30-9-1977.

(71) Déposant : Société dite : INTERNATIONAL PLASMA CORPORATION, résidant aux Etats-Unis d'Amérique.

(72) Invention de :

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Simonnot, Rinuy, Santarelli.

La présente invention concerne de façon générale les réacteurs chimiques et plus précisément un procédé et un appareil de réaction chimique dans la région de décharge lumineuse d'un plasma.

5 Dans les réacteurs à plasma du type que concerne l'invention, le réactif gazeux est excité par de l'énergie à haute fréquence, dans une chambre réactionnelle. Ces réacteurs sont utiles dans des applications très diverses, notamment pour l'attaque chimique de divers métaux tels
10 que l'aluminium.

On note que, dans les réacteurs à plasma de type connu, le courant d'ionisation a tendance à se concentrer vers les parois de la chambre, à la manière de l'effet électrique de peau, ou de la tendance des courants à haute
15 fréquence à se propager près de la surface des conducteurs métalliques. Dans un réacteur à plasma, l'espèce ionisée et excitée qui forme le plasma est essentiellement formée dans la région de passage du courant. Dans cette même région, la lumière visible provenant de la décharge lumineuse
20 est créée par disparition de diverses espèces à des états électroniquement excités. La durée de certaines espèces excitées électroniquement est apparemment si faible que ces espèces n'ont pas le temps de diffuser hors de la région de concentration du courant. On constate
25 qu'on ne peut utiliser certaines réactions, par exemple l'attaque chimique de l'aluminium, que dans la région de décharge lumineuse, et, lorsque cette décharge n'a lieu que près des parois du réacteur, seule une petite partie de la chambre peut être utilisée.

30 Dans le procédé et l'appareil selon l'invention, le courant d'ionisation est pratiquement uniforme dans toute la région comprise entre les électrodes et les réactions peuvent être mises en oeuvre à un emplacement quelconque de cette région. La répartition du courant est uniforme
35 car la distance séparant les électrodes est faible et une impédance répartie est montée en série avec le plasma afin que l'impédance mesurée au centre du plasma soit pratiquement la même que dans la partie externe. Dans un mode de

réalisation avantageux, les électrodes sont planes et l'impédance répartie est formée par une feuille d'une matière diélectrique adjacente à l'une des électrodes.

5 L'invention concerne donc un procédé et un appareil de réaction chimique dans un plasma formé par un gaz.

Elle concerne aussi un procédé et un appareil du type décrit dans lesquels le courant d'ionisation et la décharge luminescente du plasma sont répartis dans toute la région comprise entre les électrodes.

10 Elle concerne aussi un tel procédé et un tel appareil qui conviennent particulièrement bien à l'attaque chimique de l'aluminium.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront mieux de la description qui va suivre, faite en référence au dessin annexé sur lequel :

- la figure 1 est un schéma d'un mode de réalisation d'appareil convenant particulièrement bien à l'attaque de l'aluminium selon l'invention ;

20 - la figure 2 est un schéma d'un autre mode de réalisation d'appareil de traitement de plaquettes selon l'invention ; et

- la figure 3 est une coupe partielle agrandie d'une plaquette d'un type qui peut être traité dans l'appareil de la figure 2.

25 L'appareil représenté sur la figure 1 comprend deux électrodes sensiblement planes et distantes 11 et 12. Les électrodes sont formées d'une matière conductrice et l'électricité et elles sont maintenues parallèlement l'une à l'autre. Dans ce mode de réalisation, les électrodes
30 forment les parois supérieure et inférieure d'une chambre 13 qui a aussi une paroi latérale cylindrique 14 en matière isolante convenable, par exemple en quartz. L'électrode 11 est montée de manière amovible à la partie supérieure de la paroi latérale 14 et permet l'accès à la cham-
35 bre.

Un dispositif permet la circulation d'un réactif gazeux dans la chambre 13. Il comprend une entrée 16 de gaz ayant une soupape 17 de réglage de débit et une pompe 18 à

vide reliée à une sortie 19. Dans le mode de réalisation représenté, l'entrée et la sortie sont montées sur une paroi latérale 14 aux extrémités opposées de la chambre, mais il faut noter qu'elles peuvent être disposées à tout emplacement convenable de la chambre, par exemple sur l'électrode 11. Les gaz réactifs convenant à l'attaque chimique de matières telles que l'aluminium sont le chlore et les hydrocarbures contenant du chlore, et on obtient des résultats particulièrement bons avec le tétrachlorure de carbone CCl_4 . Lors de l'attaque de composés du silicium et d'autres matières, les gaz qui conviennent sont notamment CF_4 , CHF_3 et d'autres composés contenant du fluor.

Le débit du réactif gazeux est réglé afin que le gaz reste dans la chambre pendant un temps optimal afin que la création et la disparition de l'espèce active qui assure l'attaque chimique soient équilibrées, mais ce temps ne doit pas être tel que les sous-produits de la réaction inhibent sérieusement celle-ci. Dans le cas de CCl_4 , on constate qu'un temps de séjour de l'ordre de $1/25$ s donne des résultats particulièrement avantageux. Dans le mode de réalisation avantageux, CCl_4 pénètre dans une chambre de 300 cm^3 avec un débit de l'ordre de 40 à $70 \text{ cm}^3/\text{min}$, à la pression atmosphérique, et une pompe 18 retire le gaz de la chambre avec un débit de l'ordre de $7500 \text{ cm}^3/\text{s}$, si bien que le temps de séjour est égal à $300/7500 = 1/25$ s, la pression dans la chambre étant de l'ordre de $0,1$ torr. On constate que les pressions comprises entre $0,05$ et $0,5$ torr donnent des résultats satisfaisants.

Un dispositif est destiné à l'alimentation des électrodes 11 et 12 afin que celles-ci créent un champ électrique d'ionisation du gaz présent dans la chambre 13. Le dispositif utilisé comprend un générateur 21 à haute fréquence relié aux électrodes 11 et 12 par des fils 22 et 23. Dans un mode de réalisation avantageux, le générateur fonctionne à une fréquence de l'ordre de $13,56 \text{ MHz}$ et à une puissance de l'ordre de 50 W , bien que d'autres fréquences et d'autres puissances puissent être utilisées le cas échéant.

Comme indiqué précédemment, l'espacement des électrodes est faible et une impédance répartie est placée en série avec le plasma afin que la répartition du courant et l'ionisation du plasma soient pratiquement uniformes dans toute la région comprise entre les électrodes. Comme l'impédance répartie est relativement grande par rapport à l'impédance du plasma, le courant passant au centre du plasma est rendu pratiquement égal à celui qui passe dans la partie externe du plasma. Lorsque l'impédance d'un trajet passant par le centre du plasma est faible par rapport à celle d'un trajet allant du centre à la paroi externe de la chambre, la répartition du courant dans le plasma est aussi pratiquement uniforme.

Lorsque les électrodes sont circulaires et ont un diamètre de 203,2 mm et sont utilisées pour l'attaque de l'aluminium, et lorsqu'elles reçoivent une puissance de 50 W, on peut obtenir des résultats satisfaisants avec un espacement d'électrodes de 2,54 mm ou moins, une valeur de 10,2 mm donnant des résultats particulièrement satisfaisants. En général, la distance comprise entre les électrodes doit être nettement inférieure au diamètre de celles-ci, et le rapport du diamètre des électrodes à leur espacement est avantageusement d'au moins 3/1.

Dans le mode de réalisation de la figure 1, une plaque 26 de matière diélectrique est disposée sur l'électrode 12 et constitue une impédance répartie. Des matières diélectriques qui conviennent sont le quartz, le verre "Pyrex" et d'autres verres et on obtient des résultats satisfaisants avec une plaque de verre "Pyrex" ayant une épaisseur de l'ordre de 1,6 mm. La présence de la matière diélectrique assure non seulement la répartition du courant d'ionisation dans le plasma, mais aussi le passage d'une partie du courant d'ionisation dans une plaquette ou une autre pièce disposée dans le plasma.

Dans le mode de réalisation représenté, une plaquette semi-conductrice 27 repose sur la plaque de matière diélectrique. Cependant, les positions relatives de la matière diélectrique et de la plaquette ne sont pas parti-

culièrement délicates dans la mesure où leur disposition est en série entre les électrodes. Ainsi, la matière diélectrique peut être placée par exemple près de l'électrode supérieure et la plaquette peut être placée directement sur l'électrode inférieure.

A titre illustratif, on a représenté une plaquette 27 qui comprend un substrat 28 d'une matière semi-conductrice dans laquelle des régions d'impuretés convenables sont formées selon un procédé bien connu pour la formation des dispositifs à semi-conducteur. Une couche 29 de silice SiO_2 recouvre le substrat et est elle-même recouverte d'une couche d'aluminium 31. Une couche de réserve photographique 32 est formée sur l'aluminium et des fenêtres 33 sont formées dans la couche de réserve afin que les régions de l'aluminium qui doivent être retirées soient exposées.

Un dispositif est aussi utilisé pour l'admission d'un gaz oxydant tel que l'oxygène ou l'air, ou d'un gaz réducteur tel que l'hydrogène dans la chambre 13 lors du cycle d'attaque d'aluminium. Ce dispositif comprend une entrée 38 de gaz ayant une soupape 39 de réglage de débit montée sur la paroi latérale 14. L'introduction du gaz oxydant permet la formation de composés de l'aluminium contenant de l'oxygène sur les surfaces exposées de l'aluminium, ces composés facilitant la lutte contre l'affouillement de l'aluminium. L'addition d'un gaz contenant de l'hydrogène permet la formation d'hydrures d'aluminium sur les faces exposées de l'aluminium et ces composés de l'aluminium facilitent aussi la lutte contre l'affouillement. On constate que l'air convient particulièrement bien à cet effet car il contient à la fois de l'oxygène et de l'hydrogène.

Un dispositif convenable de chauffage (non représenté) est destiné à maintenir les électrodes à une température prédéterminée. Ce dispositif peut comprendre tout appareil convenable de chauffage et, lorsque de l'attaque chimique d'aluminium, les électrodes 11, 12 sont maintenues à des températures de l'ordre de 75 à 125°C et 75 à 135°C respectivement.

On considère maintenant le fonctionnement et l'utilisation de l'appareil et du procédé selon l'invention en référence à l'attaque d'aluminium qui forme une couche 31 sur une plaquette semi-conductrice

5 27. On suppose que la plaquette 27 et l'organe diélectrique 26 ont été placés dans la chambre 13 comme représenté et que les électrodes 11 et 12 sont à une température comprise entre 75 et 125°C pour l'une et 75-135°C pour l'autre respectivement. Les soupapes 17 et 39 sont fermées et

10 la pompe 18 fonctionne afin qu'elle réduise la pression dans la chambre à une faible valeur nettement inférieure à 0,1 torr. La soupape 17 est alors ouverte et transmet le réactif gazeux dans la chambre avec un débit convenable tel que 49 à 70 cm³/min, si bien que la pression dans la

15 chambre atteint la valeur de travail de l'ordre de 0,1 torr. Les électrodes sont alors alimentées afin que le gaz soit ionisé et forme un plasma qui assure l'attaque chimique. Comme indiqué précédemment, la décharge luminescente se répartit uniformément entre les électrodes et la plaquette

20 peut être disposée à un emplacement quelconque dans cette région.

On constate que le procédé d'attaque chimique peut être amélioré par utilisation cyclique, l'espèce contenant de l'oxygène ayant une concentration qui croît sur les surfaces exposées d'aluminium, entre les périodes d'attaque.

25 Le nombre et la durée des cycles dépendent de l'épaisseur de l'aluminium à retirer et de la teneur de l'aluminium en autres matières. Cependant, on constate que 3 à 5 périodes d'attaque de 3 à 3,5 min chacune donnent satisfaction dans

30 le cas de la plupart des plaquettes.

Lors du procédé cyclique, le courant d'ionisation peut être maintenu pendant une période de l'ordre de 3 à 3,5 min, et le courant est arrêté et la soupape 17 est fermée afin que le réactif gazeux ne puisse plus pénétrer dans la chambre. La pompe 18 continue à fonctionner jusqu'à ce que la pression dans la chambre revienne

35 au niveau de base inférieur à 0,08 torr, et la pompe est alors arrêtée. La soupape 39 est alors ouverte et laisse

pénétrer l'air ou un autre gaz oxydant convenable. L'air pénètre avec un débit convenable et pendant un temps convenable afin que l'espèce contenant l'oxygène s'accumule sur les surfaces exposées de l'aluminium. Lorsque la chambre a un volume de l'ordre de 300 cm^3 , on obtient des résultats convenables par admission d'air à raison de $300 \text{ cm}^3/\text{min}$ pendant un temps de l'ordre de 45 s. Après l'admission d'air, on ferme la soupape 39 et la pompe 18 est commandée à nouveau afin qu'elle réduise la valeur de la pression au niveau de base. La soupape 17 est alors ouverte à nouveau et les électrodes sont alimentées à nouveau pour le cycle suivant.

On considère maintenant un exemple de mise en oeuvre de l'invention. On utilise les techniques décrites et une couche d'aluminium dont l'épaisseur est de l'ordre de $10\,000 \text{ \AA}$ est retirée d'une plaquette semi-conductrice au cours de trois cycles comprenant chacun une période d'attaque de 3,5 min et une période d'oxydation de 45 s. Le volume de la chambre est de 300 cm^3 , et le réactif gazeux est CCl_4 dont le temps de séjour est de l'ordre de $1/25 \text{ s}$. Pendant les périodes d'oxydation, l'air pénètre dans la chambre à raison de $300 \text{ cm}^3/\text{min}$. La pression de travail dans la chambre est de 0,08 torr, et les électrodes supérieure et inférieure sont maintenues à des températures de 75 et 125°C respectivement. Le générateur 21 fonctionne à une fréquence de 13,56 MHz, avec une puissance de 50 W, et les électrodes 11 et 12 sont séparées par une distance de 10,2 mm.

L'appareil représenté sur la figure 2 comprend une chambre 51 ayant des parois 52 en une matière convenable, par exemple en aluminium. Un couvercle amovible non représenté permet la disposition de plaquettes dans la chambre et leur retrait. En général, les électrodes parallèles et planes 53 et 54 sont montées dans la chambre et reliées à une source 56 d'énergie à haute fréquence placée à l'extérieur de la chambre. Une plaque 50 de verre isolant est placée entre l'électrode 53 et la paroi supérieure 52, et des plaques supplémentaires de verre 55 sont disposées le long des bords de la plaque 50 et de l'élec-

trode 53. L'électrode 54 est avantageusement munie de passages permettant la circulation d'eau ou d'un autre fluide convenable de refroidissement maintenant l'électrode à une température relativement faible.

5 Une entrée 57 est disposée près d'une extrémité de la chambre et permet l'introduction d'un gaz dans celle-ci, et une pompe 58 d'évacuation est reliée à la sortie 59 placée près de l'autre extrémité de la chambre. Avec cette disposition, le gaz pénètre dans la chambre du côté
10 de la première extrémité, circule entre les électrodes et sort par l'autre extrémité. On peut utiliser d'autres circulations de gaz le cas échéant, le gaz pouvant par exemple être introduit par l'électrode inférieure, directement dans la région comprise entre les électrodes.

15 Un dispositif est destiné à répartir le courant d'ionisation donc l'espèce active du plasma dans la région comprise entre les électrodes. Ce dispositif comprend des plaques de verre 61 et 62 adjacentes à l'électrode supérieure 53. Comme indiqué, la plaque 61 est une plaque
20 pleine de verre dont la face supérieure est adjacente à la face inférieure de l'électrode, et la plaque 62 est une plaque perforée de verre ayant une face supérieure adjacente à la face inférieure de la plaque 61. Les perforations ou orifices 63 traversent verticalement la plaque
25 62 et concentrent le plasma dans les régions qui se trouvent au-dessous des orifices. La dimension des orifices n'est pas primordiale et on obtient des résultats satisfaisants avec des orifices dont le diamètre est de l'ordre de la moitié du diamètre des plaquettes. Dans un mode
30 de réalisation avantageux convenant à l'attaque chimique de plaquettes de 76 mm, les plaques sont rectangulaires et ont une longueur d'environ 61 cm et une largeur d'environ 30,5 cm, l'épaisseur de la plaque 61 étant d'environ 3,2 mm, celle de la plaque 62 d'environ 9,5 mm, les orifices ayant
35 un diamètre de l'ordre de 38 mm. Les plaquettes 64 reposent à la face supérieure de l'électrode 64 dans l'alignement des orifices, et la distance séparant la face inférieure de l'électrode 53 de la face supérieure de

l'électrode 54 est de l'ordre de 25,4 mm.

La figure 3 représente un exemple de structure de plaquette 64, comprenant un substrat 66 de matière semi-conductrice telle que le silicium, dont des régions contiennent une impureté convenable, après formation de manière classique. Une couche 67 de matière isolante telle que SiO_2 recouvre le substrat et une couche 68 d'aluminium est formée sur la silice. L'aluminium passe par les fenêtres 69 de la couche de silice et forme des contacts avec le substrat de silicium, et un cache 71 de réserve photographique est formé sur l'aluminium et délimite un dessin de connexions à former par attaque des parties exposées de l'aluminium.

Des réactifs gazeux convenant à l'attaque de l'aluminium dans l'appareil de la figure 2 sont le chlore et les hydrocarbures contenant du chlore tels que CCl_4 . Dans le cas de plaquettes du type représenté sur la figure 3, dans lequel des parties de l'aluminium sont directement au contact du silicium, on constate qu'on peut obtenir de meilleurs résultats soit par disposition d'une plaque de quartz sous les plaquettes, sur l'électrode 54, soit par utilisation d'un réactif gazeux qui contient de l'hélium ou un autre gaz inerte conducteur de la chaleur. Les résultats sont particulièrement bons lors de l'utilisation d'un mélange contenant 110 parties de CCl_4 et 40 parties d'hélium, en volume.

On considère maintenant le fonctionnement et l'utilisation de l'appareil de la figure 2 lors de l'attaque d'aluminium, permettant la formation de dessins de connexion sur les plaquettes du type représenté sur la figure 3. Lorsque les plaquettes ont été placées sur l'électrode 54, la chambre est fermée et la pompe 58 fonctionne afin qu'elle réduise la pression dans la chambre à un niveau initial de l'ordre de 0,10 à 0,50 torr. Avant l'attaque chimique, un plasma d'oxygène est formé dans la chambre afin qu'il élimine toute l'eau qui peut être présente. Ce plasma est par exemple maintenu pendant un temps de 30 s. Ensuite, les réactifs gazeux sont admis et

le plasma d'attaque est formé. Ce plasma est maintenu pendant un temps qui suffit à l'attaque de l'aluminium, par exemple 5 à 7 min par micron d'aluminium, avec un plasma qui contient un mélange de CCl_4 introduit avec un débit de 110 cm^3/min et d'hélium introduit avec un débit de 40 cm^3/min . Dans le cas d'un réacteur ayant les dimensions indiquées précédemment, les électrodes sont par exemple alimentées avec une puissance de 1 000 à 1 100 W, et l'électrode inférieure 54 est maintenue à une température inférieure à 30°C. La pression dans la chambre, lors de l'attaque, est par exemple de l'ordre de 0,29 torr. Après la fin de l'attaque, un second plasma d'oxygène est formé afin qu'il retire les restes de chlore. Ce plasma est par exemple maintenu pendant une période de l'ordre de 2 min. Ensuite, l'appareil est purgé par un gaz inerte sec tel que l'argon, et la chambre est ouverte et permet le retrait des plaquettes attaquées. Avant traitement d'un autre lot de plaquettes, la surface de l'électrode inférieure est avantageusement nettoyée à l'acétone.

Le procédé et l'appareil selon l'invention présentent un certain nombre d'avantages et de caractéristiques importants. Le faible espacement des électrodes et l'impédance relativement élevée montée en série avec le plasma ont tendance à répartir le courant d'ionisation dans tout le plasma qui est alors très uniforme. Lors de l'attaque d'aluminium, l'utilisation d'un processus cyclique permet une attaque importante sans affouillement si bien que le retrait de l'aluminium est accéléré et est très propre. La décharge lumineuse du plasma remplit pratiquement toute la région délimitée entre les électrodes et la réaction peut être réalisée à un emplacement quelconque de cette région.

Bien qu'on ait décrit l'invention en référence à l'attaque d'aluminium portée par des plaquettes semi-conductrices, il faut noter qu'elle convient à toute réaction chimique mise en oeuvre dans la région de décharge lumineuse d'un plasma.

Il est bien entendu que l'invention n'a été décrite et représentée qu'à titre d'exemple préférentiel.

REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement chimique d'une matière, dans une chambre réactionnelle comprenant deux électrodes distantes, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il
5 comprend la disposition de la matière à traiter entre les électrodes, l'introduction d'un réactif gazeux dans la chambre, l'alimentation des électrodes afin que le gaz s'ionise et forme un plasma contenant au moins un espèce chimiquement active, et la disposition d'une impédance répartie entre les électrodes afin que le courant et l'es-
10 pèce chimiquement active soient répartis dans la région comprise entre les électrodes.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le réactif gazeux contient au moins un composé choisi
15 dans le groupe qui comprend le chlore, CCl_4 et les hydrocarbures contenant du chlore.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le réactif gazeux contient de l'hélium.
- 20 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'impédance répartie est formée par disposition d'une matière diélectrique entre les électrodes.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications
25 précédentes, caractérisé en ce que les électrodes sont connectées à l'alimentation et déconnectées de celle-ci de façon cyclique.
6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'il comprend en outre l'introduction d'un gaz choisi
30 dans le groupe qui comprend les gaz oxydants, les gaz réducteurs et leurs combinaisons, dans la région comprise entre les électrodes, lorsque celles-ci ne sont pas alimentées.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la matière à traiter est
35 l'aluminium qui est attaqué chimiquement par l'espèce active.
8. Appareil destiné à la mise en oeuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 et 7, caractérisé en ce qu'il comprend un dispositif délimitant une chambre réactionnelle, un dispositif d'introduction

d'un réactif gazeux dans la chambre, deux électrodes distantes, un dispositif d'alimentation des électrodes afin que le gaz s'ionise et forme un plasma contenant au moins une espèce chimiquement active dans la chambre, et une
5 impédance répartie disposée entre les électrodes et destinée à répartir le courant et l'espèce chimiquement active dans la région comprise entre les électrodes.

9. Appareil selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'impédance répartie est formée par un organe diélectrique placé entre les électrodes.
10

10. Appareil selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'organe diélectrique est en une matière choisie dans le groupe qui comprend le quartz et le verre.

11. Appareil selon l'une quelconque des revendications
15 9 et 10, caractérisé en ce que la matière diélectrique est un corps plan ayant des orifices perpendiculaires aux électrodes, la matière à traiter étant alignée sur l'un des orifices.

12. Appareil selon l'une quelconque des revendications
20 8 à 11, caractérisé en ce que les électrodes sont formées par des plaques parallèles.

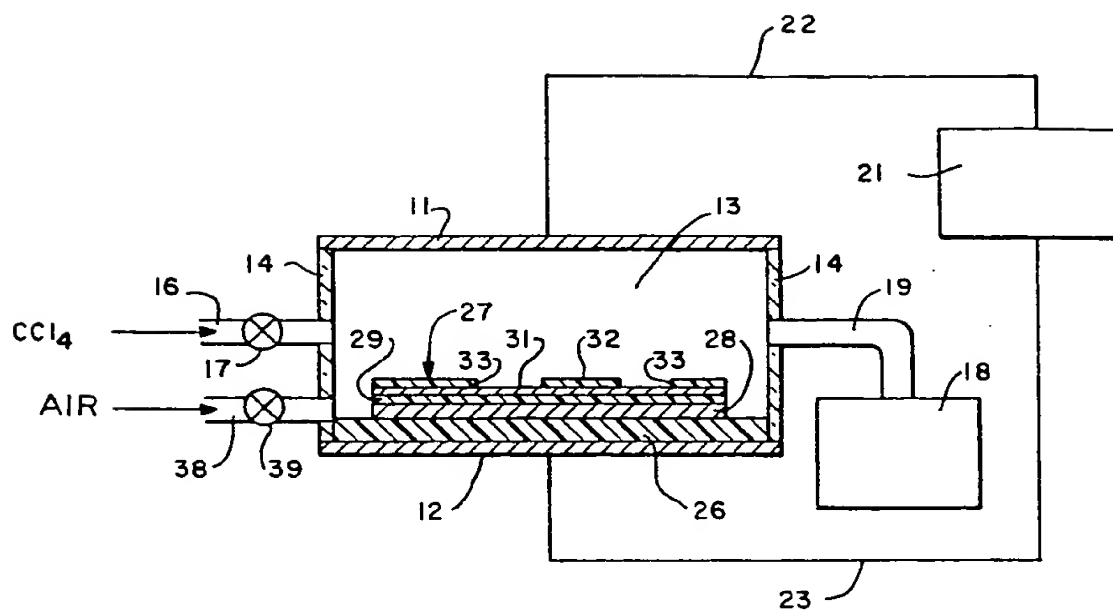


FIG. — 1

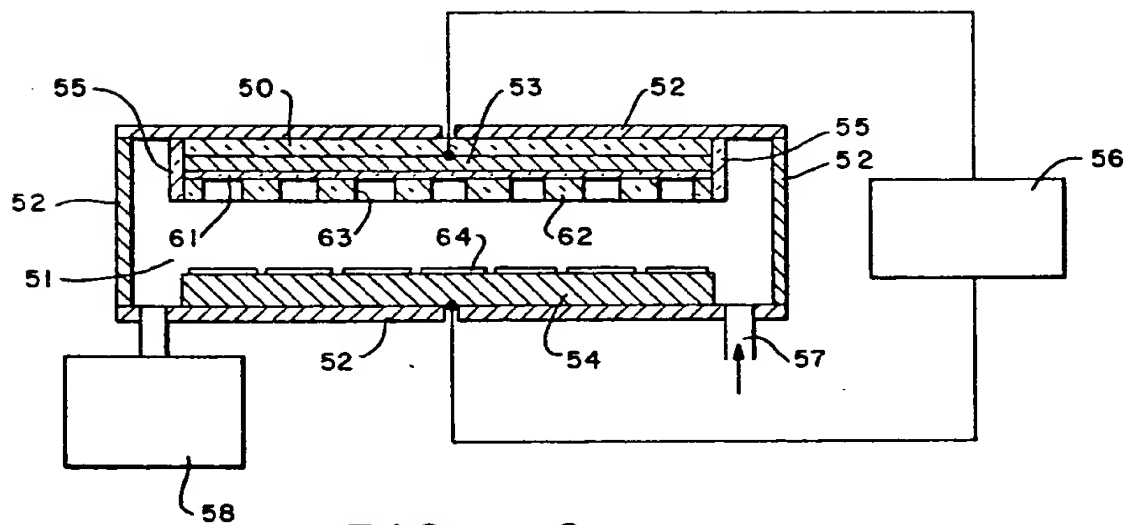


FIG. — 2

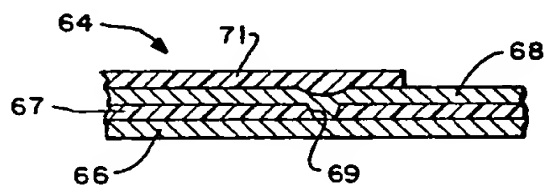


FIG. — 3